

Прогнозування процесу біологічного знезалізнення підземних вод на біореакторі

О. М. Квартенко, І. М. Присяжнюк

Дослідження в галузі очищення підземних вод вказують на перспективність розвитку їх комплексної очистки за участю різних морфологічних типів мікроорганізмів, закріплених на інертних контактних матеріалах. Вказано, що при певних параметрах якості води (pH 6–7; Eh 50...200 мВ, в присутності розчиненого диоксиду вуглецю та величинах перманганатної окисності до 5 мг $O_2/дм^3$) в підземних водах превалює розвиток бактерій роду *Gallionella*, а при значеннях pH 6,5–7,5; Eh = –200...300 мВ та $ПО > 5$ мг $O_2/дм^3$ – розвиток бактерій родів *Leptothrix*, *Crenothrix*. Це надає ряд переваг при застосуванні біохімічного методу перед традиційними фізико-хімічними, зокрема прискорення процесу очищення води від сполук феруму.

Показано, що моделюванню кінетики процесів очищення підземних вод в біореакторах приділялося значно менше уваги ніж традиційним фізико-хімічним методам, для яких були розроблені сучасні математичні моделі. Тому розвиток напрямку моделювання біохімічного процесу очищення води від сполук заліза є актуальним завданням. Математична модель представлена задачею Коші для нелінійної системи диференціальних рівнянь в частинних похідних першого порядку. Система задачі Коші складається з п'яти рівнянь з п'ятьма невідомими функціями, які описують розподіл концентрацій катіонів феруму, бактерій а також матриксних структур в двох фазах (рухомій та іммобілізованій) як у просторі, так і у часі. При побудові моделі були використані як технологічні (максимальна брудомісткість (2,6–кг/м³), гранична величина біомаси бактерій в матриксних структурах (9,5 г/м³), максимальна питома швидкість їх росту (0,17–0,18 год^{–1}), коефіцієнт насичення (0,65–0,7 г/м³), швидкість потоку в діапазоні 5–20 м/год), так і конструктивні параметри (висота контактного завантаження біореактора 1,3 м). В розглянутій моделі час ефективної роботи біореактора залежить від концентрацій катіонів Fe^{2+} , які в природних водах можуть знаходитися в межах 0,5–20 мг/дм³, кількості феробактерій (10²–10⁴ кл/дм³), а також швидкості потоку води. Враховано зворотний вплив характеристик процесу, зокрема концентрації матриксних структур в міжпоровому просторі, а також характеристик середовища за допомогою коефіцієнтів масообміну та пористості. Модель дозволяє визначати оптимальний час роботи біореактора між промивками

Ключові слова: біохімічні процеси, кінетична модель біологічного знезалізнення, матриксні структури, метод характеристик

1. Вступ

В практиці водопідготовки методи видалення із води сполук заліза представлені трьома групами: безреагентними, реагентними та біологічними [1]. При очи-

щенні слабокислих (5,5–6,5) та біля-нейтральних (6,5–7,5) вод із низьким ($<2,0$ ммоль/дм³) та середнім (2–4 ммоль/дм³) лужним резервом використання біологічного методу має переваги над традиційними фізико-хімічними методами [2, 3], зокрема прискоренню в декілька разів швидкості процесу окиснення сполук заліза як в мінеральній формі, так і у вигляді органічних комплексів [2, 5]. Тому актуальною задачею сьогодення є переведення діючих станцій, які працюють за методом спрощеної аерації – фільтрування, до роботи за методом біохімічного окиснення [2]. За декілька останніх десятиліть, у багатьох країнах світу, біохімічний метод став досить розповсюдженим [3]. В роботах [5, 6] відзначено домінування біологічного методу над фізико-хімічним методом при очищенні залізомістких слабокислих та біля-нейтральних підземних вод із низьким та середнім лужним резервом. В результаті впровадження технології біологічного очищення підземних вод в основному були отримані емпіричні дані [2, 5]. Тому дослідження роботи біореакторів в різних умовах експлуатації із наступною розробкою математичної моделі процесу є актуальним завданням сьогодення.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Існуючі математичні моделі видалення сполук феруму поділяються на моделі, які описують процеси фізико-хімічного та біологічного очищення підземних вод. За ступенем врахування різноманітних факторів і процесів моделі, які описують процеси фізико-хімічного очищення, можна розділити на декілька груп. До першої групи віднесемо моделі, які описують лише кінетику процесу окиснення Fe^{2+} . В роботі [7] авторами представлена кінетична модель яка описує процеси видалення іонів Fe^{2+} та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по глибині багатшарового фільтруючого завантаження. Модель враховує параметри якості води, зокрема величину рН, концентрації катіонів Fe^{2+} , Mn^{2+} , гомогенне окиснення в надфільтровому просторі та гетерогенне окиснення в товщі фільтруючого завантаження. В моделі не враховані процеси конвективного переносу досліджуваних елементів по глибині контактного завантаження протягом фільтроциклу, а також зміна пористості міжпорового простору.

До найбільш складного типу відносяться багатокomпонентні моделі, які описують різні процеси фізико-хімічного знезалізнення підземних вод. Найбільш сучасними з них є моделі, розроблені, зокрема, в роботах [8, 9] Модель, представлена в роботі [8], описує динаміку процесу знезалізнення води на швидких фільтрах при сталих значеннях швидкостей фільтрування. Модель враховує вплив процесів масопереносу, кінетики обміну та різноманітних трансформацій, які відбуваються як у рідкій, так і в твердій фазах системи відносно Fe^{2+} , кисню, різних форм $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В роботі [9] наведені теоретичні дослідження динаміки накопичення сполук заліза при очищенні води на двошарових фільтрах. Математична модель складається з гідродинамічного (фільтраційного) блоку і блоку динаміки залізистих сполук в фільтраційному середовищі. Гідродинамічний блок, в свою чергу, складається із рівнянь фільтрації і нерозривності фільтраційного потоку в умовах зміни гідравлічних характеристик в шарах фільтра. Блок динаміки сполук заліза складається із рівнянь матеріального балансу, за-

писаних відносно концентрацій заліза Fe^{2+} і гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в розчині і в твердій (нерухомій) фазах.

В роботі [10] представлена сучасна кінетична модель фізико-хімічного знезалізнення підземних вод на фільтрах, яка враховує масопередачу для двох форм заліза. Також модель відображає інтенсифікацію видалення заліза під впливом утвореного осаду, передбачає безвідривне фільтрування, враховує обмеженість сорбційного ресурсу.

Проведений аналітичний огляд [7–10] свідчить, що при теоретичному вирішенні проблеми вилучення із нейтральних вод катіонів Fe^{2+} використовувався, в основному, класичний метод, заснований на вивченні закономірності їх вилучення за фізико-хімічним механізмом в процесі фільтрування. В теоретичних дослідженнях не враховувалася роль біологічного фактору, який існує при очищенні слабокислих та біля-нейтральних підземних вод. Дослідженню зазначеного фактору присвячені роботи [11–14]. Так, в роботі [11] наведені результати досліджень щодо видалення катіонів Fe^{2+} та Mn^{2+} із підземних вод на безперервно діючому реакторі. В якості контактного завантаження автори використовували модернітний мінерал. Фізичну активацію мінералу здійснювали шляхом його нагрівання до 400–600 °С. Однак в роботі наведені лише результати експериментальних даних без побудови математичної моделі та відповідних результатів числових розрахунків, що не дає змоги авторам моделювати досліджуваний процес.

Саме такий підхід використаний в роботі [12], де на базі експериментальних досліджень авторами розроблено модель яка враховує ряд параметрів якості води, а саме: концентрації Fe^{2+} , Mn^{2+} , величину рН. Модель чутлива до експериментально визначених параметрів адсорбції та дозволяє прогнозувати кінетику окиснення сполук Fe^{2+} у фільтруючому завантаженні. Однак слід зауважити, що при розробці моделі авторами не враховано розвиток популяцій бактерій, формування матриксних структур з їх подальшим впливом на процес знезалізнення. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з визначенням концентрації біомаси по глибині контактного завантаження біореактора. Відсутнім є також і врахування взаємного впливу основних характеристик процесу, що не дозволяє більш точно спрогнозувати час ефективної роботи біореактора, а також отримати розподіл концентрацій основних складових процесу по шарах контактного завантаження.

В роботі [13] змодельовано процес знезалізнення підземних шахтних вод за допомогою закріплених тіонових бактерій роду *Thiobacillus ferrooxidans*, з підживленням бактерій в біореакторі. В результаті проведених авторами досліджень було встановлено, що ефективність роботи біореакторів із закріпленою мікрофлорою від 7 до 20 разів краще при знезалізненні шахтних вод, ніж їх пасивна обробка в горизонтальних відстійниках. Слід зазначити, що при розробці моделі авторами не було враховано вплив закріпленої біомаси та матриксних структур на процеси очищення. Крім того, не були враховані фактори прікріплення-відриву бактерій та осаду під дією сил гідродинаміки потоку з перенесенням їх до нижніх шарів контактного завантаження, що не дає повної картини роботи біореактора між промивками.

Частково рішення даного завдання було зроблено в роботі [14]. Авторами наведено результати порівняльних досліджень що до фізико-хімічного та біологічного видалення сполук феруму із питної води. Концентрації йонів феруму становили 1, 2, 3 та 4 мг/дм³, розчиненого кисню 7 та 8 мг/дм³, температура води 14 °С, величина рН 7,5. В роботі наведено модель із рядом припущень для комбінованого видалення йонів феруму. Зокрема авторами прийнято, що мікроорганізми були рівномірно іммобілізовані на поверхні матеріалу контактного завантаження у вигляді моношару постійної товщини. Біологічне окислення проходило лише в біоплівці, а в об'ємі рідини відбувалося тільки фізико-хімічне окислення.

Модель представлена рівнянням балансу маси, яке включає транспорт та окиснення заліза в результаті аерації та бактеріальної активності. Однак в зазначеній моделі авторами не враховано вплив на процеси окиснення феробактерій, які надходять до біореактора із вихідною водою, а також бактерій, розташованих на матриксних структурах у міжпоровому просторі. Крім того, не враховані процеси адгезії та відриву бактерій від матриксних структур, процеси утворення самих матриксів із проходженням процесів прилипання-відриву з наступним їх транспортуванням в нижні шари контактної завантаження. Модель не дає можливості щодо визначення оптимального часу роботи біореактора між промивками.

Все це дає підстави стверджувати, що на даний час не до кінця вирішеними залишаються питання моделювання процесів біологічного очищення підземних вод від сполук заліза в контактному завантаженні біореакторів. Зокрема, не тільки визначення оптимального часу роботи біореактора між промивками, але і визначення ефективності очищення по глибині контактної завантаження, під впливом ряду супутніх факторів (бактеріальна складова, матриксних структур, додаткового джерела неорганічного вуглецю, тощо).

3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи є розробка математичної моделі кінетики процесу очищення підземних залізовмісних вод в біореакторах. Це дасть можливість отримати розподіл концентрацій бактерій, дво- та тривалентного заліза у середині біореактора для встановлення його оптимальних фізичних розмірів, спрогнозувати час його ефективної роботи між промивками.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- виявити необхідні складові процесу для вирішення моделі, сформулювати фізичну модель процесу;
- обґрунтувати структуру моделі, встановити її параметри, визначити початкові та граничні умови;
- побудувати алгоритм розв'язання поставленої задачі, з використанням методу характеристик розв'язання задач Коші для диференціальних рівнянь в частинних похідних першого порядку та числових методів;
- провести числові експерименти процесу очищення води від сполук феруму в контактному завантаженні біореактора.

4. Матеріали та методи моделювання процесу очищення води в біореакторі

Модель базується на сучасних теоретичних та мікробіологічних дослідженнях процесу біохімічного знезалізнення, представлених в роботах [2, 15–17]. В запропонованій моделі основна увага спрямована на розвиток концепції кінетики біохімічного очищення підземних вод. Спираючись на дані концепції, розробляється кінетична модель, яка має враховувати основні явища та механізми при біохімічному очищенні підземних вод від сполук феруму.

4. 1. Обґрунтування вибору етапу роботи біореактора для дослідження.

За результатами багаторічних досліджень, проведених в м. Березне (2010-2018 рр.), смт Рокитне (2011-2013 рр.), Україна, стало можливим констатувати що вихід біореактора в робочий стан поділяється на два етапи. Перший – початковий етап «зарядки» контактного завантаження. В цей період через завантаження біореактора проходить вода із свердловини, яка містить сполуки феруму, диоксиду вуглецю, феробактерії. Поступово на поверхні гранул контактного завантаження відбувається формування активної каталітичної поверхні із клітин та матриксних структур. Процес проходить в результаті адгезії бактерій із від’ємним зарядом на первинній каталітичній плівці, за відомим механізмом [18]. Тривалість «зарядки» залежить від параметрів якості води: величин рН, гідрокарбонатної лужності, концентрації йонів Fe(II) та присутності феробактерій. В цей період відбувається формування початкової матриксної структури. Із кожною порцією вхідної води до біореактора надходять нові концентрації бактерій, збільшуючи їх загальну кількість. Нові бактеріальні структури починають формувати свої матрикси на попередніх відкладеннях.

Другий етап (описується кінетичною моделлю) – робочий при роботі біореактору між промивками. В результаті проведених авторами досліджень на пілотних та виробничих установках (м. Березне) було встановлено, що після промивки кількість бактерій в завантаженні біореактора становила 10^3 – 10^5 кл/см³. Це пояснювалося тим, що в біореакторі залишалися бактерії не тільки із попереднього фільтроциклу, але й бактерії, які надходили разом із промивною водою від свердловини та закріплювалися на поверхні його контактного завантаження. Таким чином, при формулюванні граничних умов було закладена певна кількість біомаси яка залишалася в завантаженні ($0,1$ г/м³) а також кількість біомаси, яка надходила із вихідною водою ($0,001$ г/м³). Крім того, за результатами власних експериментальних досліджень були встановлені: максимальна питома швидкість росту мікроорганізмів (μ_{\max} $0,17$ – $0,18$ год⁻¹) та константа насичення (K_F $0,65$ – $0,7$ г/м³).

В результаті своєї життєдіяльності бактерії роду *Gallionella* створюють спіралеподібні структури [19]. Поступово з окремих чохлах цих бактерій в міжпоровому просторі контактного завантаження починає формуватися пориста структура з біо-мінералів γ -FeOOH, яка з часом заповнює весь міжпоровий простір, і через яку конвективно проходить потік. Збільшення об’єму матриксних структур біомінералів в міжпоровому просторі призводило до їх поступової міграції із низхідним потоком води до нижніх шарів з їх поступовою кальматаци-

єю, що було підтверджено п'єзометричною зйомкою втрат напору по висоті контактного завантаження, а також відбором проб на визначення концентрацій матриксних структур та бактерій по висоті контактного завантаження. Слід зазначити, що при досягненні певної величини забруднень на відповідній висоті (максимальної брудомісткості) швидкість приросту втрат напору на цій ділянці зменшувалася, тоді як починали зростати швидкості їх приросту на розташованих нижче шарах. Поступове збільшення втрат напору по висоті приводило до підвищення рівня води над контактним завантаженням та підтримувало в розрахункових межах осереднені у часі швидкості. Локальні ж швидкості в міжпоровому просторі можуть змінюватися у часі між промивками, однак для спрощення моделі приймаємо, що інтегральна швидкість дорівнює осередненій.

4. 2. Математичне моделювання процесу очищення води від сполук феруму

Розглянутий процес знезалізнення води у біореакторі з висотою контактного завантаження ℓ змодельовано наступною задачею:

$$V = -\theta(M)\text{grad}P, \quad (1)$$

$$\sigma(M) \frac{\partial B}{\partial t} = W(x,t)B - v(x) \frac{\partial B}{\partial x} - \gamma(x,t)H(x,t) - \chi B, \quad (2)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = W(x,t)U + \gamma(x,t) \cdot H(x,t) - \chi U, \quad (3)$$

$$\sigma(M) \frac{\partial F}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial F}{\partial x} - \beta_1 W(x,t)B - \beta_2 W(x,t)U - R_{chem} \quad (4)$$

$$\sigma(M) \frac{\partial S}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial S}{\partial x} - k_1 S + H^*(x,t) + \eta_1 W(x,t)B, \quad (5)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = k_1 S - H^*(x,t) + \eta_2 W(x,t)U. \quad (6)$$

Записуємо початкові та граничні умови для рівнянь (2)–(6):

$$B(x,t)|_{t=0} = B_0^0(x); \quad F(x,t)|_{t=0} = F_0^0(x); \quad S(x,t)|_{t=0} = S_0^0(x); \quad (7)$$

$$B(x,t)|_{x=0} = B_*(t); \quad F(x,t)|_{x=0} = F_*(t); \quad S(x,t)|_{x=0} = S_*(t);$$

$$U(x,t)|_{t=0} = U_0^0(x), \quad M(x,t)|_{t=0} = M_0^0(x).$$

де $x \in (0, \ell)$, ℓ – висота робочої частини біореактора, м; $t \in (0, T)$, де T – час ефективною роботи фільтра, виначається в процесі розв’язання задачі і рівний часу при якому досягається максимальна брудонасиченість біореактора.

M_* – максимальна концентрація матриксу в біореакторі, г/м³ (максимальна брудомісткість);

M – загальна концентрація матриксу в біореакторі в момент часу який розглядається, г/м³;

B – середня величина біомаси феробактерій в одиниці об’єму вихідної води, яка проходить через біореактор, г/м³;

U – середня величина біомаси феробактерій іммобілізованих на поверхні первинної стаціонарної оболонки контактного завантаження та матриксних структур в міжпоровому просторі, г/м³;

$F(x, t)$ – концен рація двовалентного заліза у вихідній воді, г/м³;

B^{**} – гранична величина біомаси бактерій в матриксних структурах біореактора, г/м³.

γ – функція швидкості прикріплення бактерій на поверхнях матриксних структур та зерен завантаження в одиницю часу, год⁻¹, залежить від іонної сили розчину та рН вихідної води (для рН 5,0 – 7,2 знаходиться в межах 0,72-0,66 [4]);

β – коефіцієнт масової частинки іонів Fe²⁺, необхідних для побудови 1 г клітинної біомаси феробактерій та забезпечення процесу їх дихання, становлять 279 г іонів Fe²⁺.

η – коефіцієнт масової частинки матриксних структур біомінералів γ - FeOOH, становить 530 г на 1 г біомаси.

v – швидкість потоку води, м/год;

χ – коефіцієнт швидкості відмирання бактерій, год⁻¹;

$v(x)S_x$ – компонент, який характеризує динаміку конвективного перенесення утворених в потоці матриксних структур по глибині контактного завантаження;

$(-k_1S)$ – компонент, який описує адгезію матриксів, які утворилися в динаміці потоку незакріпленими бактеріями, на попередньо створений стаціонарний матрикс в міжпоровому просторі;

$\eta_1 W(x, t)B$ та $\eta_2 W(x, t)U$ – компоненти, які характеризують утворення нових матриксних структур в міжпоровому просторі за допомогою бактерій;

При проходженні потоком води крізь міжпоровий простір контактного завантаження біореактора, який із часом поступово заповнюється матриксними структурами, спостерігається їх частковий відрив, який описується функцією $k_2 \cdot M(x, t)$ при виконанні умови $M(x, t) < M_*$. При накопиченні в міжпоровому просторі матриксних структур у концентрації яка перевищує максимальну брудомісткість, тобто при досягненні умови $M(x, t) \geq M_*$, відбувається відрив матриксних структур із переходом їх у потік води: $k_3 (M(x, t) - M_*)$.

k_3 – коефіцієнт який характеризує частку відторгнутих надлишкових матриксних структур за одиницю часу, год⁻¹.

Перша складова рівняння (2) W – швидкість росту мікроорганізмів згідно рівняння Моно:

$$W(x, t) = \frac{\mu_{\max} F(x, t)}{(F(x, t) + K_F)}, \quad (8)$$

де μ_{\max} – максимальна питома швидкість росту мікроорганізмів, год^{-1} ; K_F – константа насичення, г/м^3 .

Функція $H(x, t)$, яка встановлює зв'язок між біомасою бактерій в одиниці об'єму вихідної води $B(x, t)$, середньою біомасою бактерій $U(x, t)$ на поверхні зерен контактного завантаження та матрикських структур у міжпоровому просторі [21, 22]:

$$H(x, t) = \begin{cases} B(x, t), & \text{якщо } B(x, t) < B^{**} - U(x, t), \\ B^{**} - U(x, t), & \text{якщо } B(x, t) \geq B^{**} - U(x, t). \end{cases}$$

Функція $H^*(x, t)$ забезпечує перехід матриксу із стаціонарного стану в динамічний з урахуванням граничного насичення матриксу:

$$H^*(x, t) = \begin{cases} k_2 \cdot M(x, t), & \text{якщо } M(x, t) < M^*, \\ k_3 \cdot (M(x, t) - M^*), & \text{якщо } M(x, t) \geq M^*. \end{cases}$$

Вибір початкових умов зумовлено тим, що в початковий момент часу нам відомий розподіл концентрації катіонів Fe^{2+} г/м^3 , матрикських структур та біомаси, відповідно як в рухомій ($S, B, \text{г/м}^3$), так і нерухомих ($M, U, \text{г/м}^3$) фазах в біореакторі. Вибір граничних умов зумовлено тим, що на вході до біореактора нам відомі: розподіл концентрацій бактерій (B), катіонів Fe^{2+} , рухомої фази матриксу (S).

Рівняння (1) є рівнянням фільтрації, рівняння (2)–(4) описують процес біологічно – абіотичного окиснення сполук заліза за допомогою консорціумів феробактерій. Зауважимо, що бактерії закріплені як на поверхні стаціонарної каталітичної оболонки зерен, так і на матрикських структурах біо-мінералів в міжпоровому просторі контактного завантаження. Крім того, розглядаються бактерії, які вільно переміщуються в міжпоровому просторі разом із потоком води, яка підлягає очищенню. Рівняння (5), (6) описують процеси накопичення-переносу утворених в процесі роботи біореактора матрикських структур по висоті контактного завантаження біореактора. При розгляді даного процесу враховуємо зворотній вплив характеристик процесу [21, 22], зокрема, концентрації матриксу, що осів у завантаженні біореактора, та характеристики середовища через коефіцієнти масообміну, пористості, тощо. Вважаємо, що швидкість підтримується осередненою за рахунок саморегуляції гідродинаміки потоку і біохімічних процесів.

4. 3. Побудова алгоритму розв'язання модельної задачі

Поставлену вище задачу (2)–(6) зведемо до розв'язування n задач відповідно на проміжках часу $n\Delta t \leq t \leq (n+1)\Delta t$ [22]:

$$\sigma(M_n) \frac{\partial B_n}{\partial t} = W_n(x, t) B_n - \upsilon(x) \frac{\partial B_n}{\partial x} - \gamma(x, t) H_n(x, t) - \chi B_n, \quad (9)$$

$$\frac{\partial U_n}{\partial t} = W_n(x, t) U_n + \gamma(x, t) \cdot H_n(x, t) - \chi U_n, \quad (10)$$

$$\sigma(M_n) \frac{\partial F_n}{\partial t} = -\upsilon(x) \frac{\partial F_n}{\partial x} - \beta_1 W_n(x, t) B_n - \beta_2 W_n(x, t) U_n, \quad (11)$$

$$\sigma(M_n) \frac{\partial S_n}{\partial t} = -\upsilon(x) \frac{\partial S_n}{\partial x} - k_1 S_n + H_n^*(x, t) + \eta_1 W_n(x, t) B_n, \quad (12)$$

$$\frac{\partial M_n}{\partial t} = k_1 S_n - H_n^*(x, t) + \eta_2 W_n(x, t) U_n, \quad (13)$$

$$W_n(x, t) = \frac{\mu_{\max} F_n(x, t)}{(F_n(x, t) + K_F)}. \quad (14)$$

Граничні умови процесу:

$$B_n \Big|_{x=0} = B_*(t),$$

$$F_n \Big|_{x=0} = F_*(t),$$

$$S_n \Big|_{x=0} = S_*(t).$$

Початкові умови на проміжку часу $n\Delta t \leq t \leq (n+1)\Delta t$ матимуть вигляд:

$$B_n \Big|_{t=n\Delta t} = B^{**}(x) = \begin{cases} B_0^0(x), n = 0, \\ B_{n-1}(x, n\Delta t), n > 0, \end{cases}$$

$$U_n^*(x, (n-1)\Delta t) = \begin{cases} U_0^0(x), & \text{якщо } n = 0, \\ U_{n-1}(x, (n-1)\Delta t), & \text{якщо } n > 0, \end{cases}$$

$$F_n|_{t=n\Delta t} = F_n^* = \begin{cases} F_0^0(x), & n = 0, \\ F_{n-1}(x, n\Delta t), & n > 0, \end{cases}$$

$$M_n^*(x, (n-1)\Delta t) = \begin{cases} M_0^0(x), & \text{якщо } n = 0, \\ M_{n-1}(x, (n-1)\Delta t), & \text{якщо } n > 0, \end{cases}$$

$$S_n|_{t=n\Delta t} = S_n^* = \begin{cases} S_0^0(x), & n = 0, \\ S_{n-1}(x, n\Delta t), & n > 0. \end{cases}$$

Функція H_n^* – описує процес адгезії матричних структур в міжпоровому просторі контактного завантаження із урахуванням його граничного насичення:

$$H_n^*(x, t) = \begin{cases} k_2 \cdot M_n(x, t), & \text{якщо } M_n(x, t) < M_n^*, \\ k_3(M_n(x, t) - M_n^*), & \text{якщо } M_n(x, t) \geq M_n^*. \end{cases}$$

Функція H_n – описує аналогічний процес для залізобактерій із врахуванням їх граничного насичення на кожному із часових проміжків $n\Delta t \leq t \leq (n+1)\Delta t$:

$$H_n(x, t) = \begin{cases} B_n(x, t), & \text{якщо } B_n(x, t) < B^{**} - U_n(x, t), \\ B^{**} - U_n(x, t), & \text{якщо } B_n(x, t) \geq B^{**} - U_n(x, t). \end{cases}$$

Враховавши зворотній вплив концентрації адсорбованого матриксу на пористість середовища, а також зворотній вплив концентрації Fe^{2+} , бактерій та матриксів на масообмінні коефіцієнти, отримуємо наступні дещо спрощені залежності:

$$\begin{aligned} \sigma(M_{n-1}(x, t - \Delta t)) \frac{\partial B_n}{\partial t} &= W_{n-1}(x, t) B_{n-1}(x, t - \Delta t) - \\ &- \nu(x) \frac{\partial B_n}{\partial x} - \gamma(x, t) H_{n-1}(x, t) - \chi B_{n-1}(x, t - \Delta t), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_n}{\partial t} &= W_{n-1}(x, t) U_{n-1}(x, t - \Delta t) + \\ &+ \gamma(x, t) \cdot H_{n-1}(x, t) - \chi U_{n-1}(x, t - \Delta t), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \sigma(M_{n-1}(x, t - \Delta t)) \frac{\partial F_n}{\partial t} &= -\nu(x) \frac{\partial F_n}{\partial x} - \beta_1 W_{n-1}(x, t) B_{n-1}(x, t - \Delta t) - \\ &- \beta_2 W_{n-1}(x, t) U_{n-1}(x, t - \Delta t), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\sigma(M_{n-1}(x, t - \Delta t)) \frac{\partial S_n}{\partial t} = -v(x) \frac{\partial S_n}{\partial x} - k_1 S_{n-1}(x, t - \Delta t) + H_{n-1}^*(x, t) + \eta_1 W_{n-1}(x, t) B_{n-1}(x, t - \Delta t), \quad (18)$$

$$\frac{\partial M_n}{\partial t} = k_1 S_{n-1}(x, t - \Delta t) - H_{n-1}^*(x, t) + \eta_2 W_{n-1}(x, t) U_{n-1}(x, t - \Delta t), \quad (19)$$

$$W_{n-1}(x, t) = \frac{\mu_{\max} F_{n-1}(x, t)}{(F_{n-1}(x, t - \Delta t) + K_F)}, \quad (20)$$

$$H_{n-1}(x, t) = \begin{cases} B_{n-1}(x, t - \Delta t), & \text{якщо } B_{n-1}(x, t - \Delta t) < B^{**} - U_{n-1}(x, t - \Delta t), \\ B^{**} - U_{n-1}(x, t - \Delta t), & \text{якщо } B_{n-1}(x, t - \Delta t) \geq B^{**} - U_{n-1}(x, t - \Delta t), \end{cases}$$

$$H_{n-1}^*(x, t) = \begin{cases} k_2 M_{n-1}(x, t - \Delta t), & \text{якщо } M_{n-1}(x, t - \Delta t) < M_*^*, \\ k_3 (M_{n-1}(x, t - \Delta t) - M_*^*), & \text{якщо } M_{n-1}(x, t - \Delta t) \geq M_*^*. \end{cases}$$

Граничні та початкові умови залишаються такими ж (7). Зауважимо, що в цьому випадку масообміні складові є відомим функціями для кожної із задач на часових проміжках $n\Delta t \leq t \leq (n+1)\Delta t$. Коефіцієнт пористості є сталою величиною на кожному черговому етапі та кожній секції біореактора.

Рівняння (15), (17), (18) є лінійними неоднорідними диференціальними рівняннями в частинних похідних першого порядку, які розв'язуються методом характеристик аналогічно до [21, 22].

$$B_n(x, t) = \begin{cases} \int_0^x \frac{g_n(\tilde{x}, \sigma_n f(\tilde{x}) - \sigma_n f(x) + t)}{v(\tilde{x})} d\tilde{x} + B_*(t - \sigma_n f(x)), & t \geq \sigma_n f(x), \\ \frac{1}{\sigma_n} \int_{n\Delta t}^t g_n \left(f^{-1} \left(\frac{\sigma_n f(x) - t + \tilde{t}}{\sigma_n} \right), \tilde{t} \right) d\tilde{t} + \\ + B_*^* \left(f^{-1} \left(\frac{\sigma_n f(x) - t}{\sigma_n} \right) \right), & t < \sigma_n f(x), \end{cases} \quad (21)$$

$$F_n(x, t) = \begin{cases} \int_0^x \frac{Fg_n(\tilde{x}, \sigma_n f(\tilde{x}) - \sigma_n f(x) + t)}{v(\tilde{x})} d\tilde{x} + F_*(t - \sigma_n f(x)), & t \geq \sigma_n f(x), \\ \frac{1}{\sigma_n} \int_{n\Delta t}^t Fg_n\left(f^{-1}\left(\frac{\sigma_n f(x) - t + \tilde{t}}{\sigma_n}\right), \tilde{t}\right) d\tilde{t} + \\ + F_*^*\left(f^{-1}\left(\frac{\sigma_n f(x) - t}{\sigma_n}\right)\right), & t < \sigma_n f(x), \end{cases} \quad (22)$$

$$S_n(x, t) = \begin{cases} \int_0^x \frac{Sg_n(\tilde{x}, \sigma_n f(\tilde{x}) - \sigma_n f(x) + t)}{v(\tilde{x})} d\tilde{x} + S_*(t - \sigma_n f(x)), & t \geq \sigma_n f(x), \\ \frac{1}{\sigma_n} \int_{n\Delta t}^t Sg_n\left(f^{-1}\left(\frac{\sigma_n f(x) - t + \tilde{t}}{\sigma_n}\right), \tilde{t}\right) d\tilde{t} + \\ + S_*^*\left(f^{-1}\left(\frac{\sigma_n f(x) - t}{\sigma_n}\right)\right), & t < \sigma_n f(x), \end{cases} \quad (23)$$

де

$$Fg_n(x, t) = -\beta_n W_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), t) B_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), t - \Delta t) - \\ - \beta_2 W_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), t) U_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), t - \Delta t),$$

$$Sg_n(x, t) = \eta_l W_{n-1}(x - f^{-1}(\tau), t) B_{n-1}(x - f^{-1}(\tau), t - \Delta t) + \\ + H_{n-1}^*(x - f^{-1}(\tau), t) - k_1 S_{n-1}(x - f^{-1}(\tau), t - \Delta t).$$

Рівняння (16) та (19) є звичайними диференціальними рівняннями з відокремленими змінними, їх розв'язки із врахуванням відповідних початкових умов мають наступний вигляд:

$$U_n(x, t) = \int_{(n-1)\Delta t}^t (W_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), s - \Delta t) \times \\ \times U_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), s - \Delta t) - \chi U_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), s - \Delta t) + \\ + \gamma(x, t) H_{n-1}(x, s) ds + U_*^*(x, (n-1)\Delta t), \quad (24)$$

$$M_n(x, t) = \int_{(n-1)\Delta t}^t (\eta_2 W_{n-1}(x - f^{-1}(\Delta t), s - \Delta t) U_{n-1} \times \\ \times (x - f^{-1}(\Delta t), s - \Delta t) + k_1 S_n(x - f^{-1}(\Delta t), s - \Delta t) - \\ - H_{n-1}^*(x - f^{-1}(\Delta t), s) ds + M_n^*(x, (n-1)\Delta t), \quad (25)$$

де Δt – час протягом якого основні характеристики середовища мало змінюються. Його вибір залежить від попередньо заданої точності.

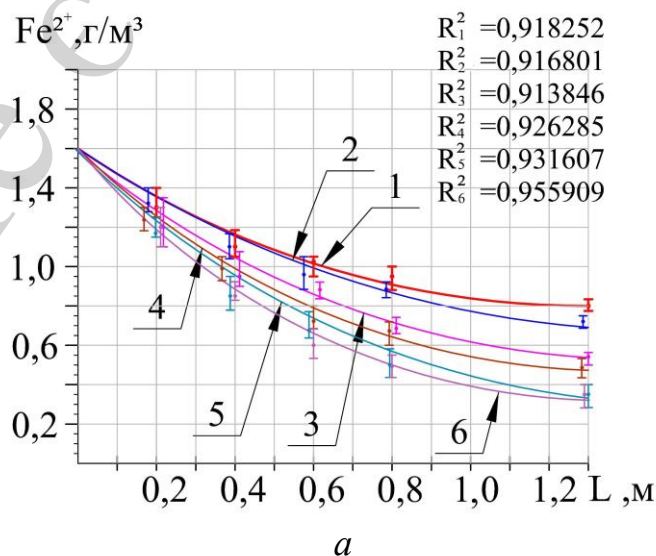
Початкове значення Δt задається інтуїтивно і остаточно визначається в процесі розв'язання задачі числовими методами і забезпечує збіжність відповідно алгоритму [21, 22].

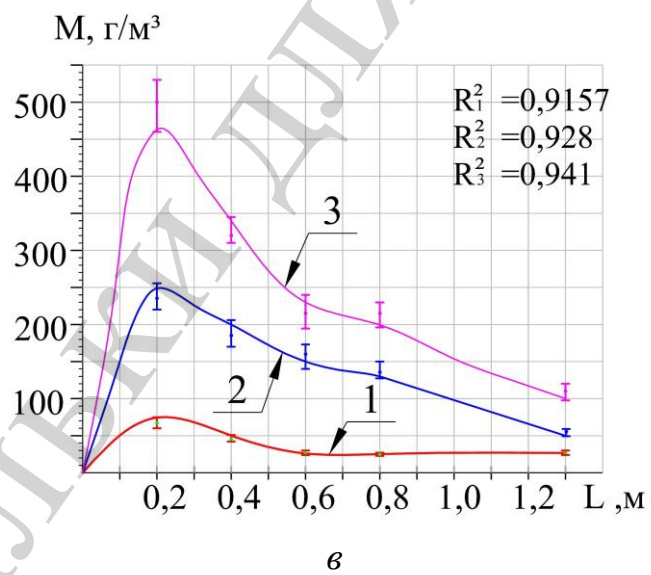
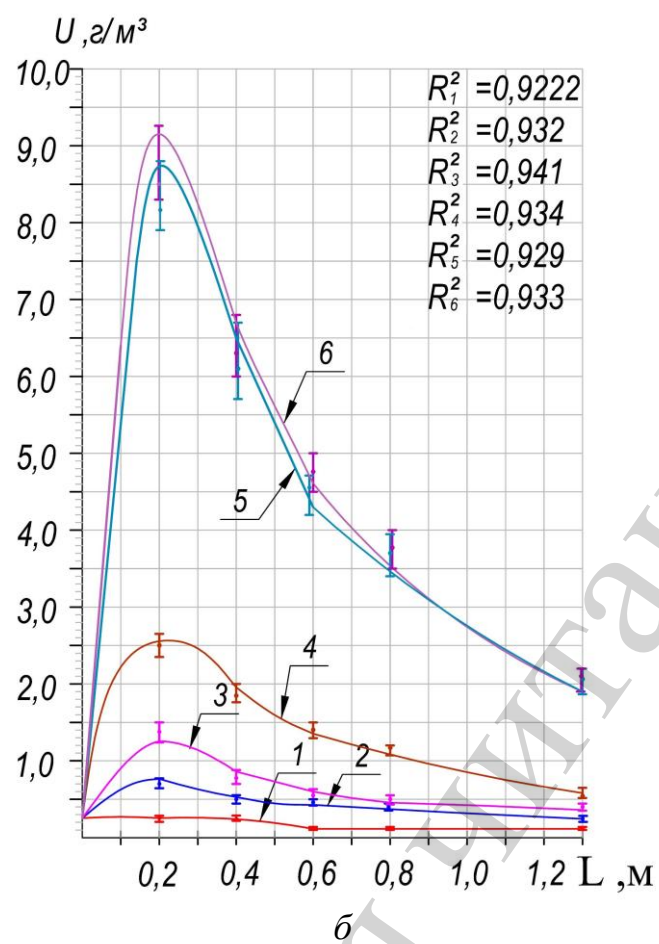
5. Результати числових розрахунків

На основі отриманих алгоритмів розв'язування модельної задачі складено програму в середовищі Mathcad для комп'ютерної реалізації та проведення відповідних розрахунків. При цьому враховано зміни концентрацій бактерій, матричних структур біомінералів, двовалентного заліза, на основі яких є можливим прогнозування часу роботи біореактору між промивками контактного завантаження.

Числові розрахунки проведено при $V=10$ м/год, $B^{**}=9,5$ г/м³, $\mu_{\max}=0,17$ год⁻¹, $K_F=0,7$ г/м³, $\lambda=10^{-6}$ год⁻¹, $F_0^0(x)=1,6$ г/м³, $F_*(t)=1,6$ г/м³, $B_0^0(x)=0,001$ г/м³, $B_*(t)=0,001$ г/м³, $\beta_1=\beta_2=279$, $\eta_1=\eta_2=530$, $K_1=0,78$ год⁻¹, $K_2=0,1$ год⁻¹, $K_3=0,9$ год⁻¹, $U_0^0(x)=0,1$ г/м³, $S_*(t)=0$ г/м³, $S_0^0(x)=0$ г/м³, $M_0^0(x)=10$ г/м³, $\gamma=0,66$ год⁻¹, $M_*(x)=2,65$ кг/м³.

На рис. 1 наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень розподілу: *a* – йонів Fe²⁺; *б* – феробактерій; *в*, *г* – матричних структур в міжпоровому просторі. Також представлено розподіл концентрації рухомого матриксу (рис. 2) по глибині контактної завантаження, при осередненій швидкості 10 м/год, для різних проміжків часу після промивки.





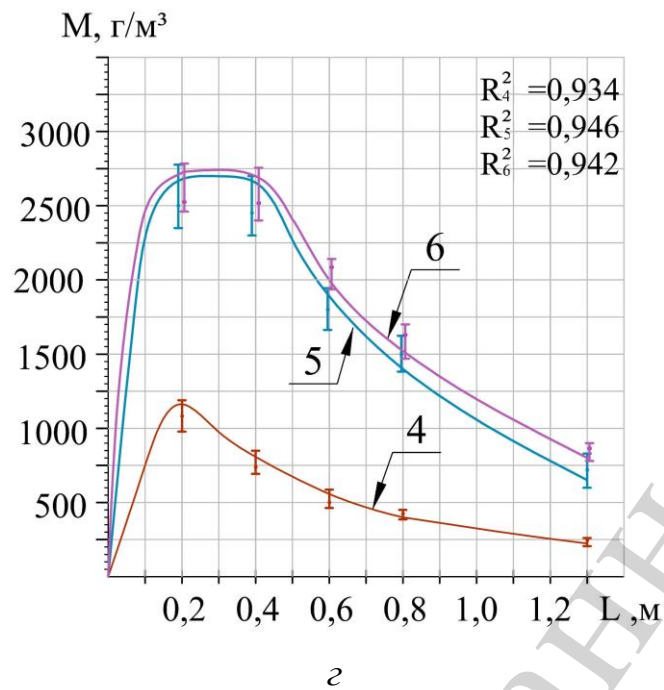


Рис. 1. Розподіл шуканих компонентів по глибині контактного завантаження, отриманих в результаті теоретичних та експериментальних досліджень протягом часу роботи біореактора між промивками: *a* – концентрацій Fe^{2+} : 1 – 4 годин; 2 – 16 годин; 3 – 24 години; 4 – 48 годин; 5 – 143 години; 6 – 150 годин; *б* – феробактерій: 1 – 4 годин; 2 – 16 годин; 3 – 24 години; 4 – 48 годин; 5 – 143 години; 6 – 150 годин; *в, з* – матричних структур в міжпоровому просторі: 1 – 4 годин; 2 – 16 годин; 3 – 24 години; 3 – 24 години; 4 – 48 годин; 5 – 143 години; 6 – 150 годин

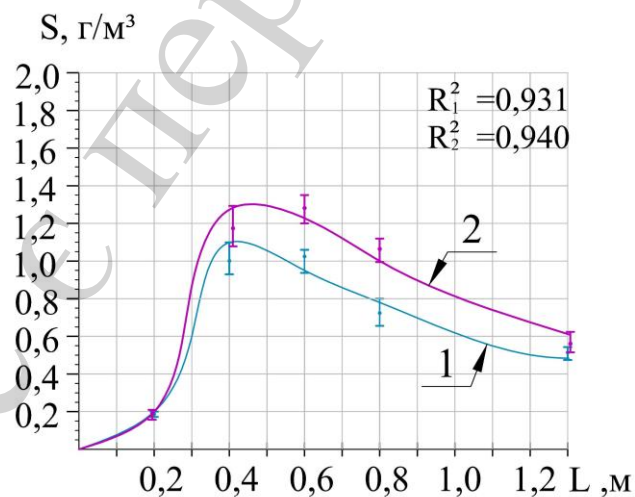


Рис. 2. Розподіл рухомого матриксу по глибині контактного завантаження протягом часу роботи біореактора: 1 – 143 години; 2 – 150 годин

Суцільними лініями представлено результати чисельних розрахунків. Наведені ж діапазони досліджуваних параметрів отримані в результаті проведених експериментальних досліджень у виробничих умовах на установці, змонтованій в приміщенні фільтрувального залу станції очищення підземних вод м. Березне

Рівненської області (Україна). Висота установки становила 3500 мм, діаметр секції біореактора 219 мм. Перший шар (товщиною 200 мм, крупністю фракцій 6–12 мм) призначався для розподілу води по площі біореактора. В якості робочого завантаження використовувався пінополістирол крупністю гранул 2–6 мм висотою 1100 мм. Дослідження зміни кінетики забруднень по висоті шарів контактного завантаження проводили за допомогою системи пробовідбірників, рівномірно розташованих по всій висоті завантаження.

Фізико-хімічні показники визначали за стандартними методиками в сертифікованій гідрохімічній лабораторії кафедри водопостачання, водовідведення та бурової справи Національного університету водного господарства та природокористування (Україна). Мікробіологічні дослідження проводили в акредитованій в системі ISO 17025:2006 бактеріологічній лабораторії ДУ «Рівненський обласний лабораторний центр МОЗ України».

Статистична обробка даних проводилася із використанням коефіцієнту рангової детермінації. Відхилення між теоретичними та експериментальними дослідженнями становили не більше 6–9 %.

6. Обговорення результатів дослідження очищення води в контактному завантаженні біореактора

Із розгляду результатів теоретичних та експериментальних досліджень (рис. 1, а, б) видно, що по мірі поступового накопичення бактерій у верхніх шарах контактного завантаження відбувається підвищення інтенсивності окиснення сполук заліза з утворенням матриксних структур. Таким чином, зміна концентрацій іонів Fe^{2+} залежить від концентрації бактерій. Зокрема, на початковій глибині контактного завантаження (0,2 м) із часом спостерігався поступовий приріст концентрацій бактерій, що одночасно призводило до поступового зменшення йонів Fe^{2+} та накопиченню відповідної кількості нерухомого матриксу в міжпоровому просторі. Найбільша концентрація закріплених на матриксних структурах бактерій була відзначена на проміжку глибин від 0,2 до 0,4 м, що відповідало проходженню інтенсивних процесів окиснення сполук Fe^{2+} та утворення «стаціонарних» матриксних структур. Із часом, по глибині контактного завантаження, відбувалося поступове зниження концентрації активних бактерій, що пояснюється рядом факторів. По-перше, зменшенням концентрації йонів Fe^{2+} , які, як відомо [16, 17], є постачальниками електронів до дихального ланцюга бактерій *Gallionella*. По-друге, зменшенням концентрацій розчиненого кисню та неорганічного вуглецю, необхідного для побудови клітинної біомаси [16, 17]. В результаті цього відбувалося поступове гальмування процесів біологічного окиснення йонів Fe^{2+} із практичним виходом на плато на глибинах 0,8 – 1,3 м (рис. 1, а). На цих ділянках контактного завантаження концентрація активних бактерій в декілька разів є меншою порівняно із верхніми шарами (рис. 1, б). Одночасно із цим, протягом всього терміну роботи біореактора спостерігалось поступове заповнення його міжпорового простору матриксними структурами.

Причому, із часом відбувалося збільшення концентрацій матриксних структур на кожній і досліджуваних ділянках (рис. 1, в). Крім того, слід відзначити вплив рухомої частини матриксів на роботу біореакторів здебільш у години які передують його промивці (рис. 2). Зокрема, це простежувалося у його поступо-

вому русі по глибині контактного завантаження. Максимальна величина рухомого матриксу у розглянутому прикладі знаходилася на глибині 0,4 м, тобто глибині, на якій спостерігалось накопичення «стаціонарного» матриксу концентрацією, яка приблизно дорівнювала максимально можливій брудомісткості (рис. 1, в). При досягненні цієї брудомісткості спостерігається відрив матриксу і подальшим транспортуванням в нижні шари.

Слід відмітити, що застосування пінополістиролу зазначених вище фракцій пінополістиролу дозволяє збільшувати глибину накопичення матриксних структур до 60–80 см із поступовим заповненням міжпорового простору.

Важливо зазначити, що в дослідженні процесу очищення підземних вод від сполук Fe^{2+} враховано взаємний вплив як закріплених, так і незакріплених феробактерій, створених ними матриксних структур, а також ряд характеристик середовища, зокрема брудомісткість, швидкість потоку, пористість, максимальна питома швидкість росту феробактерій, висота завантаження біореактора.

Встановлено, що на ефективність роботи (від 8 до 10 діб) впливають параметри якості води, зокрема концентрації катіонів Fe^{2+} , величини гідрокарбонатної лужності, рН, а також кількість бактерій як в підземних водах, так і в міжпоровому просторі контактної завантаження. До подальшої розробки слід віднести вплив імпульсних (раптових) швидкостей фільтрування, пов'язаних із різкою зміною гідравлічного навантаження.

Розглянутий біореактор в технологічних схемах зазвичай виступає як перша ступінь при очищенні підземних вод. В якості другого ступеня, для доочищення води, використовуються фільтри із різними типами інертних завантажень (пінополістирол, гравійний пісок). Для знезараження води застосовується електролізна установка «Полум'я-2». За даною технологією у 2010 році в системі водопостачання м. Березне Рівненської області було введено в експлуатацію першу станцію очищення підземних вод продуктивністю 2000 м³/добу. Після впровадження в експлуатацію станції водопідготовки концентрація $\text{Fe}_{\text{заг}}$ у водопровідній мережі м. Березне знаходилася в межах від <0,05 до 0,2 мг/дм³.

7. Висновки

1. Визначені коефіцієнт максимальної питомої швидкості росту мікроорганізмів (μ_{max} 0,17–0,18 год⁻¹) та константа насичення ($K_{S(\text{Fe})}$ 0,65–0,7 г/м³). Визначено кількість бактерій у водоносних горизонтах, які розглядалися (10³–10⁴ кл/см³), а також концентрації бактерій в контактному завантаженні біореактора, які змінювалися протягом всього терміну його роботи між промивками від 10⁵ кл/см³ до 10⁹ кл/см³. Встановлена максимальна брудомісткість, яка в прийнятих розрахунках становила 3–4 кг/м³.

2. Розроблена багатокомпонентна математична модель процесу біологічного очищення підземних вод від сполук феруму. Встановлено, що найбільший приріст біомаси відзначався на проміжку глибин від 0,2 до 0,4 м, що відповідало проходженню інтенсивних процесів окиснення Fe^{2+} та утворення «стаціонарних» матриксних структур. Відзначено, що із часом по глибині контактної завантаження відбувалося поступове зниження концентрації активних мікроорганізмів, що пояснювалося зменшенням концентрації іонів Fe^{2+} , які є постачальниками електро-

нів до дихального ланцюга бактерій *Gallionella*, розчиненого кисню та неорганічного вуглецю, необхідного для побудови клітинної біомаси. В результаті цього відбувалося поступове гальмування процесів окиснення йонів Fe^{2+} із практичним виходом на плато на глибинах 0,8–1,3 м.

3. На основі комбінації методу характеристик та числових методів побудовано алгоритм розв'язування модельної задачі.

4. В результаті комп'ютерної реалізації моделі та проведених числових експериментів встановлено час ефективної роботи біореактора між промивками (до 9 діб), а також оптимальну висоту контактного завантаження (1,2 м), розподіл концентрацій складових процесу в середині контактного завантаження біореактора. На основі цього встановлено, що основне навантаження припадає на його верхні шари (0,2–0,6 м).

Література

1. Журба, М. Г., Говорова, Ж. М. (2008). Водоснабжение. Улучшение качества воды. Т. 2. М.: Издательство АСВ, 544.
2. Mouchet, P. (1995). Biological Filtration for Iron and Manganese Removal: Some Case Studies. WQTC 95 (AWWA) New Orleans LA, 12–16.
3. Квартенко, О. М. (2016). Використання біохімічного методу в сучасних технологіях водоочищення підземних вод (огляд). Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 2 (19), 51–65.
4. Scholl, M. A., Harvey, R. W. (1992). Laboratory investigations on the role of sediment surface and groundwater chemistry in transport of bacteria through a contaminated sandy aquifer. Environmental Science & Technology, 26 (7), 1410–1417. doi: <https://doi.org/10.1021/es00031a020>
5. Sharma, S. K., Petrusevski, B., Schippers, J. C. (2005). Biological iron removal from groundwater: a review. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 54 (4), 239–247. doi: <https://doi.org/10.2166/aqua.2005.0022>
6. Van Beek, C. G. E. M., Dusseldorp, J., Joris, K., Huysman, K., Leijssen, H., Schoonenberg Kegel, F. et. al. (2015). Contributions of homogeneous, heterogeneous and biological iron(II) oxidation in aeration and rapid sand filtration (RSF) in field sites. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 65 (3), 195–207. doi: <https://doi.org/10.2166/aqua.2015.059>
7. Vries, D., Bertelkamp, C., Schoonenberg Kegel, F., Hofs, B., Dusseldorp, J., Bruins, J. H. et. al. (2017). Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration. Water Research, 109, 35–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.032>
8. Олейник, А. Я., Семенко, Г. И. (1997). Математическое моделирование процесса удаления железа из природных вод фильтрованием. Химия и технология воды, 19 (5), 451–457.
9. Олійник, О. Я., Садчиков, О. О. (2013). Теоретичні дослідження знезалізнення води на двошарових фільтрах. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки, 21, 14–22.
10. Поляков, В. Л., Мартинов, С. Ю. (2017). До теорії фізико-хімічного знезалізнення підземних вод та її інформаційного забезпечення. Чиста вода.

Фундаментальні, практичні та промислові аспекти. Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції. Київ, 178–181.

11. Zevi, Y., Dewita, S., Aghasa, A., Dwinandha, D. (2018). Removal of Iron and Manganese from Natural Groundwater by Continuous Reactor Using Activated and Natural Mordenite Mineral Adsorption. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 111, 012016. doi: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/111/1/012016>

12. Vries, D., Bertelkamp, C., Schoonenberg Kegel, F., Hofs, B., Dusseldorp, J., Bruins, J. H. et. al. (2017). Iron and manganese removal: Recent advances in modelling treatment efficiency by rapid sand filtration. Water Research, 109, 35–45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.032>

13. Sheng, Y., Kaley, B., Bibby, K., Grettenberger, C., Macalady, J. L., Wang, G., Burgos, W. D. (2017). Bioreactors for low-pH iron(II) oxidation remove considerable amounts of total iron. RSC Advances, 7 (57), 35962–35972. doi: <https://doi.org/10.1039/c7ra03717a>

14. Tekerlekopoulou, A. G., Vasiliadou, I. A., Vayenas, D. V. (2006). Physico-chemical and biological iron removal from potable water. Biochemical Engineering Journal, 31 (1), 74–83. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.05.020>

15. Chan, C. S., Fakra, S. C., Edwards, D. C., Emerson, D., Banfield, J. F. (2009). Iron oxyhydroxide mineralization on microbial extracellular polysaccharides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73 (13), 3807–3818. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.036>

16. Emerson, D., Field, E. K., Chertkov, O., Davenport, K. W., Goodwin, L., Munk, C. et. al. (2013). Comparative genomics of freshwater Fe-oxidizing bacteria: implications for physiology, ecology, and systematics. Frontiers in Microbiology, 4. doi: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00254>

17. Hallbeck, L., Pedersen, K. (1991). Autotrophic and mixotrophic growth of Gallionella ferruginea. Journal of General Microbiology, 137 (11), 2657–2661. doi: <https://doi.org/10.1099/00221287-137-11-2657>

18. Букреева, В. Ю., Грабович, М. Ю., Епринцев, А.Т., Дубинина, Г. А. (2009). Сорбция коллоидных соединений оксидов железа и марганца с помощью железобактерий на песчаных загрузках очистных сооружений водоподъемных станций. Сорбционные и хроматографические процессы, 9 (4), 506–514.

19. Sakai, T., Miyazaki, Y., Murakami, A., Sakamoto, N., Ema, T., Hashimoto, H. et. al. (2010). Chemical modification of biogenous iron oxide to create an excellent enzyme scaffold. Org. Biomol. Chem., 8 (2), 336–338. doi: <https://doi.org/10.1039/b919497e>

20. Квартенко, О., Присяжнюк, І. (2017). Моделювання кінетики процесу видалення сполук заліза в біореакторі. Технічні науки та технології, 4 (10), 247–254. doi: [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2017-4\(10\)-247-254](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2017-4(10)-247-254)

21. Сівак, В. М., Бомба, А. Я., Присяжнюк, І. М. (2005). Комп'ютерне моделювання процесів очищення стічної води на каркасно-засипних фільтрах. Вісник НУВГП, 4 (32), 164–169.

22. Бомба, А. Я., Барановський, С. В., Присяжнюк, І. М. (2008). Нелінійні сингулярно-збурені задачі типу "конвекція-дифузія". Рівне: НУВГП, 254.